



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 44 212.6

**Anmeldetag:** 23. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Zinkoxiddispersionen in halogen- und  
wasserfreien Dispersionsmedien

**IPC:** C 09 D 5/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 03. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. rofsky'.

J rofsky

### **Zinkoxiddispersionen in halogen- und wasserfreien Dispersionsmedien**

5 Zinkoxid Nanopartikeldispersionen, in denen die Teilchen primärpartikulär dispers  
vorliegen, sind aus WO 00/50503 bekannt. Zur Herstellung wird Zinkacetatdihydrat  
(käufllich oder in situ aus grobteiligem Zinkoxid, Wasser und Eisessig hergestellt) in  
Methanol gelöst und durch Basenzugabe in geeigneter Stöchiometrie die Fällung der  
Partikel vorgenommen. Die Aufreinigung und Aufkonzentration der zunächst als  
Aufschlammung anfallenden, reversibel agglomerierten Partikel erfolgt durch Absit-  
zen, Abnehmen des Überstandes, wieder Auffüllen mit frischem Methanol unter  
10 Rühren und erneutem Absitzen. Die Formulierung der Sole (Dispersionen, kolloidale  
Lösungen) erfolgt im Anschluss durch geeignete Verdichtung der Partikel zum Gel  
und Redispersieren in Wasser und/oder organischen Lösemitteln, gegebenenfalls  
unter Zusatz oberflächenmodifizierender Substanzen.

15 Aus primärpartikulär dispergiertem Zinkoxid (nano-ZnO-Dispersion) können trans-  
parente, hochwirksame UV-Schutzbeschichtungen auf Basis kondensationsver-  
netzender Sol/Gel-Materialien hergestellt werden (EP 1 146 069 A2). Hierfür wird  
die in WO 00/50503 beschriebene, wasserfreie nano-Zinkoxid-Dispersion in  
Dichlormethan oder Chloroform eingesetzt. Die Verwendung halogenierter  
20 Lösemittel ist allerdings für eine kommerzielle Vermarktung dieser Beschichtungen  
wie auch der enthaltenen Sole prohibitiv.

Es wurde nun gefunden, dass sich Zinkoxid besonders gut in Aminoalkoholen oder  
Mischungen aus Aminoalkoholen mit halogen- und wasserfreien organischen Löse-  
25 mitteln primärpartikulär redispergieren und zu hochkonzentrierten, stabilen Disper-  
sionen formulieren lässt, aus denen sich Formkörper und Überzüge enthaltend pri-  
märpartikulär dispergiertes Zinkoxid herstellen lassen.

Gegenstand der Erfindung sind wasser- und halogenfreie Dispersionen, die Amino-  
30 alkohole und primärpartikulär redispergiertes Zinkoxid (nano-ZnO) mit einem mittlere-  
ren Teilchendurchmesser (bestimmt mittels Ultrazentrifugation) von 1 bis 200 nm

enthalten. Die erfindungsgemäßen Dispersionen bestehen aus den primärpartikulär redispergierten Zinkoxidpartikeln sowie dem wasser- und halogenfreien Dispersionsmedium.

5 Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten neben den Aminoalkoholen bevorzugt nano-Zinkoxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser, bestimmt mittels Ultrazentrifugation, zwischen 5 und 50 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 nm.

10 Angaben zur Bestimmung der Teilchengröße durch Ultrazentrifugmessungen finden sich z.B. in H.G. Müller, Colloid. Polym. Sci., 267, 1113-1116 (1989).

Im Sinne der Erfindung bedeutet primärpartikulär redispergierbares bzw. redispergiertes Zinkoxid, dass der Anteil des eingesetzten Zinkoxids, das nicht wieder in seine Primärpartikel aufgebrochen werden kann bzw. in der betreffenden Dispersion  
15 nicht aufgebrochen vorliegt, weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% der Gesamtmenge des eingesetzten Zinkoxids ausmacht.

Das wasser- und halogenfreie Dispersionsmedium besteht bevorzugt im wesentlichen aus reinen Aminoalkoholen oder deren Mischungen mit wasser- und halogenfreien  
20 Lösemitteln. Der Anteil der wasser- und halogenfreien Lösemittel an der Gesamtmenge des Dispersionsmediums liegt zwischen 0 und 96 Gew.-%.

Als Aminoalkohole werden bevorzugt Aminoalkohole der Formel (I) eingesetzt.

25 
$$R^1R^2N-(CH_2)_x-OH \quad (I),$$

wobei

30  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylrest stehen oder Bestandteil eines aliphatischen oder aromatischen  $C_5$ - $C_{20}$ -Restes sind oder dem Rest  $-(CH_2)_x-OH$  entsprechen, und

x eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist.

Besonders bevorzugt ist R1 und R2 in Formel (I) der Rest  $(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ , wobei x  
5 gleich 2, 3 oder 4 ist, insbesondere Triethanolamin.

Im einzelnen seien folgende Aminoalkohole genannt:

(HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>3</sub>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, H-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
10 OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-  
CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-  
N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  
15 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-  
N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-  
CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

20 Als wasser- und halogenfreies Lösemittel werden bevorzugt Alkohole, Ester  
und/oder Ketone, insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Monoalkohole eingesetzt.

Die Zinkoxidkonzentrationen der primärpartikulär redispergierten Partikel im Dis-  
persionsmedium liegen allgemein zwischen 0,1 und 75 Gew.-%, vorzugsweise 10  
25 und 50 Gew.-%, insbesondere 20 und 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen primärpartikulär redispergierter Teilchen  
zeichnen sich dadurch aus, dass sie lagerstabil sind und auch nach Wochen und Mo-  
naten keine Tendenz zu Partikelagglomeration, Feststoffausfällung, Entmischung,  
30 Vergelen, Erstarrung, Verfärbung und/oder Aushärtung zeigen.

Die erfindungsgemäßen Zinkoxid Dispersionen werden hergestellt, indem ein primärpartikulär redispergierbares Zinkoxid im Dispersionsmedium dispergiert wird.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden primärpartikulär redispergierbare Zinkoxide in Form methanolischer Suspensionen oder Gele verwendet, die beispielsweise nach WO 00/50503 hergestellt wurden. Die Zinkoxidkonzentrationen liegen hier allgemein zwischen 5 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 50 Gew.-%. Die Leitfähigkeit der methanolischen Flüssigphase ist kleiner als 200 mS/cm, vorzugsweise kleiner als 10 mS/cm.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenes Methanol nach Einbringen des Zinkoxids destillativ entfernt, wodurch der Dispersionszustand der Partikel verbessert wird, was sich durch zunehmende Transluzenz der Dispersion bemerkbar macht.

15

Zur Verbesserung des Dispersionsgrades der Partikel können zum Stand der Technik gehörende Homogenisierungsverfahren verwendet werden, die Geräte wie Hochgeschwindigkeitsrührer (z.B. IKA-Ultra-Turrax® T25 basic, IKA-Werke GmbH & Co KG, D-79219 Staufen), Ultraschalldispergatoren (z.B. UP200S, UP400S, Dr. Hielscher GmbH, D-14513 Berlin) und/oder Strahldispergatoren (Chem. Ing. Tech. (69), 6/97, S. 793-798; EP 07667997) einsetzen.

20

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zinkoxid-Partikeldispersionen lassen sich UV-absorbierende und/oder biozide Überzüge und/oder Formkörper herstellen.

25 Unter Überzügen werden sowohl Polymer-Systeme zur Beschichtung von Werkstoffen wie z.B. Metallen, Kunststoffen oder Glas als auch Cremes, Salben, Gele oder ähnliche feste oder fließfähige Formulierungen zur Verwendung im kosmetischen, oder pharmazeutischen Bereich verstanden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Formkörper, die anorganische und/oder organische Polymere sowie primärpartikulär dispergierte Zinkoxidteilchen enthalten.

- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Überzüge, die anorganische und /oder organische Polymere sowie primärpartikulär dispergierte Zinkoxidteilchen enthalten.

- 10 Bei den organischen Polymeren handelt es sich bevorzugt um Polyurethane, Polyacrylate, Polyamide und/oder Polyester, insbesondere Polycarbonate.

Bei den anorganischen Polymeren handelt es sich bevorzugt um kondensationsvernetzte Sol/Gel-Materialien.

**Beispiele:**

Die Ultrazentrifugenmessungen wurden an ca. 0.5 Gew.-%-igen ZnO Dispersionen in einem Dispersionsmedium aus Ethylenglycol/Wasser (Gewichtsverhältnis 2:1) durchgeführt.

Die TEM-Aufnahmen wurden anhand von ZnO-Dispersionen in Ethylenglycol/Wasser (Gewichtsverhältnis 2:1) durchgeführt, die auf ein Kohlenstoff-TEM-Grid aufgetropft, eingedampft und anschließend vermessen wurden.

Die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Dispersion erfolgte durch Aufnahme und Auswertung des UV-Absorptionsspektrums der ZnO-Teilchen, vorzugsweise im Bereich zwischen 450 und 300 nm. Dazu wurde eine Probe der Dispersion in Ethylenglycol/Wasser (Gewichtsverhältnis 2:1) auf 1/500 verdünnt und gegen eine reine Mischung aus Ethylenglycol/Wasser (Gewichtsverhältnis 2:1) gemessen. Qualitative Aussagen über den Grad der Feinteiligkeit der Dispersion werden dadurch erhalten, dass man die Extinktion der Probe bei 350 nm ( $E_{350}$ , Absorptionsbereich von Zinkoxid, Transmissionsverluste durch Streuung und Absorption) durch die bei 400 nm ( $E_{400}$ , außerhalb des Absorptionsbereichs von Zinkoxid, Transmissionsverluste ausschließlich durch Streuung) dividiert. Für sehr kleine Partikel, die keine Transmissionsverluste durch Lichtstreuung verursachen ist  $E_{350}/E_{400}$  sehr groß; kleinere Werte dagegen werden erhalten, wenn  $E_{400}$  durch Lichtstreuung bei großen Partikeln oder Agglomeraten zunimmt.

Als polyfunktionelles Organosilan wurde in den nachfolgenden Versuchen oligomeres *cyclo*- $\{\text{OSi}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]\}_4$  (D4-Diethoxid-Oligomer) eingesetzt. Dessen Herstellung erfolgte wie in US-A 6,136,939, Beispiel 2, beschrieben.

Als Substrate wurden extrudierte Polycarbonat-Platten (Makrolon® 3103, Bayer AG, Leverkusen) eingesetzt. Vor der Beschichtung wurden die Platten auf ein Format von 10 x 10 cm zugeschnitten, durch Abspülen mit Isopropanol gereinigt und mit einem

Haftvermittler versehen. Der Haftvermittler, ein Alkoxysilan-modifiziertes Polyurethan, wurde wie folgt hergestellt:

a) Herstellung der Polyol-Komponente:

5 9,24 g eines stark verzweigten, hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem OH-Gehalt nach DIN 53240/2 von  $8,6 \pm 0,3$  Gew.-% und einem Äquivalentgewicht von ca. 200 g/mol (Desmophen® 800, Bayer AG) wurden unter Rühren mit 3,08 g eines schwach verzweigten, hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem OH-Gehalt nach DIN 53240/2 von  $4,3 \pm 0,4$  Gew.-% und einem Äquivalentgewicht von ca. 395  
10 g/mol (Desmophen® 670, Bayer AG) in 3,08 g n-Butylacetat gelöst, danach wurden 0,4 g einer 10 Gew.-%-igen Lösung von Zink(II)octoat in Diacetonalkohol, 0,2 g einer 10 Gew.-%-igen Lösung eines Verlaufshilfsmittels (Baysilone® OL 17, GE Bayer Silicones, Leverkusen) in Diacetonalkohol sowie 170,5 g Diacetonalkohol zugegeben. Es wurden 186,5 g der klaren, farblosen und lagerstabilen Polyol-  
15 Komponente erhalten.

b) Herstellung der Polyisocyanat-Komponente:

462,4 g eines aliphatischen Polyisocyanats (IPDI-Trimerisat) mit einem NCO-Gehalt nach DIN EN ISO 11909 von  $11,9 \pm 0,4$  Gew.-% und einem Äquivalentgewicht von  
20 360 g/mol (Desmodur® Z 4470 (70 Gew.-%-ig in n-Butylacetat), Bayer AG) wurden mit 27,23 g n-Butylacetat verdünnt, danach wurden innerhalb von ca. 2 h 60,4 g n-Butylaminopropyltrimethoxysilan so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur (Innenthermometer) nicht über 40°C stieg. Nach dem Abkühlen wurden 550 g der klaren, schwach gelben und lagerstabilen Polyisocyanat-Komponente erhalten.

25

c) Herstellung des verarbeitungsfertigen Haftvermittlers

Zur Herstellung des verarbeitungsfertigen Haftvermittlers wurden 42,3 g der Komponente a) und 7,7 g der Komponente b) unter Rühren vermischt; die erhaltene klare Lösung wurde innerhalb von einer Stunde verarbeitet.

30



Der Auftrag des wie beschrieben hergestellten Haftvermittlers erfolgte durch Schleudern (2000 U/min, 20 sec Haltezeit), danach wurde dieser 60 min bei 130°C thermisch behandelt. Die so erzielte Schichtdicke lag typischerweise bei ca. 0,3-0,6 µm. Die Applikation der erfindungsgemäßen UV-Schutzformulierungen erfolgte innerhalb einer Stunde nach Aushärtung des Haftvermittlers.

**Beispiel 1:**

(Nachstellung der Herstellung von nano-ZnO-Aufschlämmungen nach WO 00/50503)

240,35 g Zinkoxid (techn. 99,8 Gew.-%) wurden in 1320 g Methanol (techn. 99,9 Gew.-%) vorgelegt und auf 50°C temperiert. Durch Zugabe von 355,74 g Eisessig (techn. 99,9 Gew.-%) und 51,15 g VE-Wasser wurde der Feststoff gelöst und anschließend auf 60°C temperiert. Zur Beseitigung ungelöster Anteile ZnO wurde in 3 Portionen insgesamt 34,36 g KOH (techn. 90,22 Gew.-%) zugegeben. Nach 40-minütigem Nachrühren wurde innerhalb von 8 min. eine Lösung von 290,00 g KOH (techn. 90,22 Gew.-%) in 660,00 g Methanol zugegeben. Während des gesamten Fällungsvorganges betrug die Reaktionstemperatur 60°C. Nach einer Reifungszeit von 35 min. wurde der Reaktionsansatz durch äußere Eiskühlung auf Raumtemperatur gekühlt. Über Nacht sedimentierten die ZnO-Partikel und der salzhaltige Überstand konnte abgehoben werden. Nun wurde die Menge des entfernten Methanols durch frisches Methanol ersetzt, der Ansatz für 10 Minuten wieder aufgerührt und für 12 h sedimentieren gelassen. Diese Waschprozedur wurde noch zweimal wiederholt bis die Leitfähigkeit des methanolischen Überstandes 3 mS/cm betrug. Nach vollständigem Entfernen des klaren methanolischen Überstandes wurde eine 34,8 Gew.-%-ige methanolische Zinkoxid Aufschlämmung erhalten.

**Beispiel 2:**

28,7 g einer nach Beispiel 1 hergestellten nano-ZnO Aufschlämmung (34,8 Gew.-% ZnO, Leitfähigkeit der flüssigen Phase 3 mS/cm) wurde mit 71,3 g einer 4 Gew.-%-igen Lösung von Triethanolamin in n-Butanol unter Rühren versetzt. Die UV-spektroskopische Charakterisierung lieferte ein Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  von 109.

**Beispiel 3**

71,6 g einer Beispiel 1 hergestellten nano-ZnO Aufschlämmung (34,8 Gew.-% ZnO, Leitfähigkeit der flüssigen Phase 3 mS/cm) wurde mit 28,4 g einer 4 Gew.-%-igen Lösung von Triethanolamin in n-Butanol unter Rühren versetzt. Die UV-spektroskopische Charakterisierung lieferte ein Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  von 91.

**Beispiel 4**

Zur Verbesserung des Dispersionsgrades der Primärpartikel wurden nach den Beispielen 2 und 3 hergestellte Dispersionen durch je dreimalige Behandlung mit einem Düsenstrahldispersgator bei 1500 bar homogenisiert. Auf diese Weise konnte das Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  der Dispersion aus Beispiel 2 auf 250 und aus Beispiel 3 auf 175 verbessert werden.

**Beispiel 5**

412,0 g einer analog zu Beispiel 1 hergestellten nano-ZnO Aufschlämmung (33,1 Gew.-% ZnO, Leitfähigkeit der flüssigen Phase 3 mS/cm) wurde mit 545,48 g einer 4 Gew.-%-igen Lösung von Triethanolamin in n-Butanol unter Rühren versetzt. Anschließend wurde bei 50°C Wasserbadtemperatur und 100 mbar Druck 275,63 g Leichtsieder zur Entfernung des Methanols abdestilliert. Die UV-spektroskopische Charakterisierung lieferte ein Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  von 100. Eine Hoch-

druckhomogenisierung mittels Düsenstrahldispersator (einmaliger Durchgang, 400 bar) führte zu einer Steigerung auf 199.

#### **Beispiel 6:**

5

60 g Triethanolamin wurden mit 105,1 g einer analog zu Beispiel 1 hergestellten methanolischen Zinkoxid Aufschlämmung (37,1 Gew.-% ZnO, Leitfähigkeit der flüssigen Phase 3 mS/cm) unter Rühren gemischt. Das enthaltene Methanol wurde anschließend bei 50°C Wasserbadtemperatur im Rotationsverdampfer abdestilliert (Vakuum 200 mbar), wobei ein transluzentes lagerstabiles Sol erhalten wurde. Die UV-spektroskopische Charakterisierung lieferte ein Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  von 117.

10

#### **Beispiel 7:**

15

100 g einer nach Beispiel 6 hergestellten Dispersion in Triethanolamin wurde mit 100 g n-Butanol unter Rühren gemischt, wobei ein 19,9 Gew.-%-iges transluzentes, lagerstabiles Sol erhalten wurde. Die UV-spektroskopische Charakterisierung lieferte ein Extinktionsverhältnis  $E_{350}/E_{400}$  von 360.

20

#### **Beispiel 8: Herstellung einer UV-Schutzformulierung mit nano-ZnO**

Unter Rühren wurden 13,98 g oligomeres cyclo-  
{SiO(CH<sub>3</sub>)[(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]<sub>4</sub> (D4-Diethoxid-Oligomer) in 50 g 1-Me-  
thoxy-2-propanol vorgelegt und 26,5 g Tetraethoxysilan und 0,1 g Verlaufshilfsmit-  
tels (Tegoglide® 410, Goldschmidt AG, Essen) zugegeben. Anschließend wurden 3,4  
g 0,1 n p-Toluolsulfonsäure zugegeben und es wurde 30 min bei Raumtemperatur ge-  
rührt, bevor 38,87 g einer nach Beispiel 2 hergestellten und nach Beispiel 4 homo-  
genisierten nano-Zinkoxid Dispersion (Menge entsprechend 10 g ZnO trocken) zu-  
getropft wurde. Anschließend wird der Lack über einen Faltenfilter filtriert.

30

**Beispiel 9: Entfernen der Niedrigsieder aus der UV-Schutzformulierung aus  
Beispiel 8**

5 Um die nach Beispiel 8 hergestellte UV-Schutzformulierung von niedrigsiedenden toxischen Bestandteilen wie Methanol zu befreien, wurden 60 g n-Butanol zugesetzt und anschließend wurden bei 50°C Wasserbad und 200 mbar Druck 60 g Leichtsi-  
der abdestilliert.

**Beispiel 10: Herstellung einer weiteren UV-Schutzformulierung mit nano-ZnO**

10

Zu einer Mischung aus 18,9 g D4-Diethoxid-Oligomer, 26,6 g Tetraethoxysilan und 35,6 g 1-Methoxy-2-propanol wurden unter Rühren 3,6 g einer 0,1 n, wässrigen p-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Nach 60 Minuten Rühren wurden dann 57,8 g eines nano-ZnO-Sols, hergestellt wie in Beispiel 5 beschrieben, zugegeben und nach  
15 15 Minuten Rühren schließlich noch 15,0 g mit Acetessigsäure komplexierten Aluminiumtributylats in 1-Methoxy-2-propanol. (hergestellt durch Zugabe von 4,28 g Acetessigsäureethylester zu einer Mischung aus 8,1 g Aluminiumtri<sup>sec</sup>butylat und 2,63 g 1-Methoxy-2-propanol unter Rühren). Es wurde eine UV-Schutzformulierung mit 35 Gew.-% nano-ZnO, berechnet auf die Feststoffe, erhalten.

20

**Beispiel 11: Herstellung von UV-Schutzbeschichtungen auf Glas und Polycarbonat**

Die nach Beispiel 10 hergestellte UV-Schutzformulierung wurde durch Schleudern  
25 (maximale Drehzahl 500 U/min, 20 Sekunden Haltezeit) auf wie beschrieben mit einem Haftvermittler versehene Polycarbonat-Platten appliziert. Nach der Aushärtung, 60 Minuten bei 125°C, wurde ein optisch einwandfreier und gut haftender Film erhalten.

30 Zur Messung der UV-/VIS-Absorptionsspektren wurde die nach Beispiel 10 hergestellte UV-Schutzformulierung ebenfalls auf Glas appliziert, wobei der Auftrag durch

Schleudern bei 4 verschiedenen maximalen Drehzahlen erfolgt (200, 400, 600 und 800 U/min). Auf diese Weise wurden nach der Aushärtung (60 min bei 125°C) 4 Glasplatten mit unterschiedlichen Schichtdicken erhalten.

- 5 Wie den Absorptionsspektren zu entnehmen ist (siehe Figur 1), gewähren die so hergestellten Beschichtungen unterhalb von ca. 375 nm einen hervorragenden UV-Schutz (hohe Extinktion und scharfe Extinktionskante) und weisen im Bereich des sichtbaren Lichts keinerlei Streuung oder Absorption auf.

10 **Beispiel 12: Herstellung einer UV-Schutzbeschichtungen mit nano-ZnO in organischem Binder**

- 40,42 g eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylats mit einem OH-Gehalt nach DIN 53240/2 von  $3,2 \pm 0,4$  Gew.-% und einem Äquivalentgewicht von 530 g/mol (Desmophen® A 665 (70 Gew.-%-ig in Butylacetat), Bayer AG) wurden in 11,41 g einer 15 1:1-Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2 und Solvent Naphtha 100 (höhersiedendes Aromatengemisch, Exxon Chemie GmbH, Hamburg) gelöst und anschließend unter Rühren mit einem aliphatischen, vernetzenden Einbrennurethanharz mit einem blockierten NCO-Gehalt von 10,5 Gew.-% und einem Äquivalentgewicht von ca. 20 400 g/mol (Desmodur® VP LS 2253 (75 Gew.-%-ig in 1-Methoxypropylacetat-2 und Solvent Naphtha 100 (8:17), Bayer AG) versetzt. Dann wurden je 0,49 g Baysilone® OL17 (10 Gew.-%-ig in Xylol) (GE Bayer Silicones, Leverkusen) und Modaflow® (1 Gew.-% in Xylol), (Solutia Germany GmbH, Mainz) als Verlaufshilfsmittel sowie 4,9 g Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Nach 30 minütigem Rühren wurden 103,4 g ei- 25 ner 20,3 Gew.-%-igen ZnO-Dispersion in Butanol/TEA (96:4) (hergestellt nach Beispiel 5) zugegeben und weitere 10 min gerührt.

Anschließend wurden das applikationsfertige Beschichtungssystem als lagerstabile Flüssigkeit erhalten.

**Beispiel 13: Herstellung von UV-Schutzbeschichtungen auf Glas und Polycarbonat**

5 Die nach Beispiel 12 hergestellte UV-Schutzformulierung wurde durch Schleudern (maximale Drehzahl 1500 U/min , 20 Sekunden Haltezeit) auf wie beschrieben mit einem Haftvermittler versehene Polycarbonat-Platten appliziert. Nach der Aushärtung, 60 Minuten bei 130°C, wurde ein optisch einwandfreier und gut haftender Film erhalten.

10 Zur Messung des UV-/VIS-Absorptionsspektrums wurde die nach Beispiel 12 hergestellte UV-Schutzformulierung ebenfalls auf Glas appliziert, wobei der Auftrag durch Schleudern erfolgte (maximale Drehzahlen 1000 U/min, 20 Sekunden Haltezeit). Nach Aushärtung (60 min bei 130°C) wurde ein optisch einwandfreier und gut haftender Film erhalten.

15 Wie dem Absorptionsspektrum zu entnehmen ist (siehe Figur 2), gewährt die so hergestellte Beschichtung unterhalb von ca. 375 nm einen hervorragenden UV-Schutz (hohe Extinktion und scharfe Extinktionskante) und weist im Bereich des sichtbaren Lichts keinerlei Streuung oder Absorption auf.

**Patentansprüche:**

1. Wasser- und halogenfreie Dispersion enthaltend primärpartikulär redispergierte Zinkoxidteilchen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 200 nm und Aminoalkohole.
2. Dispersion nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich halogenfreie organische Lösemittel enthalten sind.
3. Ein Verfahren zur Herstellung der Zinkoxid-Dispersionen nach Anspruch 1 bei dem primärpartikulär redispergierbare Zinkoxidteilchen unter Rühren in Aminoalkohole oder aminoalkoholhaltige, wasserfreie organische Lösemittel gegeben werden.
4. Formteile und Überzüge hergestellt unter Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1.

**Zinkoxiddispersionen in halogen- und wasserfreien Dispersionsmedien**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft wasser- und halogenfreie Dispersionen enthaltend primärpartikulär redispergierte Zinkoxidteilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 1 und 200 nm und Aminoalkohole, ein Verfahren zur Herstellung der Dispersionen und die Verwendung dieser Herstellung von Formteilen und Überzügen.





